

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第1期

Vol.33 No.1

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

30年来中国民航运输行业的大气污染物排放 何吉成(1)

北京上甸子站气相色谱法大气 CH₄ 和 CO 在线观测方法研究 汪巍,周凌晔,方双喜,张芳,姚波,刘立新(8)

2010年1月北京城区大气消光系数重建及其贡献因子 朱李华,陶俊,陈忠明,赵岳,张仁健,曹军骥(13)

广东东江流域多氯萘的大气沉降研究 王琰,李军,刘向,成志能,张瑞杰,张干(20)

塔克拉玛干沙尘暴源区空气微生物群落的代谢特征 段魏魏,娄恺,曾军,胡蓉,史应武,何清,刘新春,孙建,晁群芳(26)

紫外光降解对生物过滤塔去除氯苯性能的影响机制研究 王灿,席劲瑛,胡洪管,姚远(32)

春季黄渤海溶解有机碳的平面分布特征 丁雁雁,张传松,石晓勇,商荣宁(37)

春季胶州湾海水汞的形态研究 许廖奇,刘汝海,王金玉,汤爱坤,王舒(42)

丽江盆地地表-地下水的水化学特征及其控制因素 蒲焘,何元庆,朱国锋,张蔚,曹伟宏,常丽,王春风(48)

塔里木河下游输水间歇地下水埋深及化学组分的变化 陈永金,李卫红,董杰,刘加珍(55)

某危险废物填埋场地下水污染预测及控制模拟 马志飞,安达,姜永海,席北斗,李定龙,张进保,杨昱(64)

北京市城市降雨径流水质评价研究 侯培强,任玉芬,王效科,欧阳志云,周小平(71)

重庆市路面降雨径流特征及污染源解析 张千千,王效科,郝丽岭,侯培强,欧阳志云(76)

沉水植物床-固定化微生物技术在水源地修复中的应用研究 陈祈春,李正魁,王易超,吴凯,范念文(83)

Pd/TiO₂ 对水体中2,4-二氯酚的催化加氢脱氯研究 张寅,邵芸,陈欢,万海勤,万玉秋,郑寿荣(88)

pH值对纳米零价铁吸附降解2,4-二氯苯酚的影响 冯丽,葛小鹏,王东升,汤鸿霄(94)

给水管网中耐氯性细菌的灭活特性研究 陈雨乔,段晓笛,陆品品,王茜,张晓健,陈超(104)

安徽省畜禽粪便污染耕地、水体现状及其风险评价 宋大平,庄大方,陈巍(110)

染整废水深度处理纳滤工艺膜污染成因分析 曹晓兵,李涛,周律,杨海军,王晓(117)

间歇式气水联合反冲洗生物炭池的试验研究 谢志刚,邱雪敏,赵燕玲(124)

pH及表面活性剂对诺氟沙星在海洋沉积物上吸附行为的影响 庞会玲,杨桂朋,高先池,曹晓燕(129)

硅在湖泊沉积物上的吸附特征及形态分布研究 吕昌伟,崔萌,高际玫,张细燕,万丽丽,何江,孟婷婷,白帆,杨旭(135)

农作物残体制备的生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附作用 徐仁扣,赵安珍,肖双成,袁金华(142)

高分子固体废物基活性炭对有机染料的吸附解吸行为研究 廉菲,刘畅,李国光,刘一夫,李勇,祝凌燕(147)

活性污泥对四环素的吸附性能研究 陈瑞萍,张丽,于洁,陶芸,张忠品,李克勋,刘东方(156)

加油站油类污染物自然衰减现场试验研究 贾慧,武晓峰,胡黎明,刘培斌(163)

生物质炭对土壤中氯苯类物质生物有效性的影响及评价方法 宋洋,王芳,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,谢祖彬,蒋新(169)

利用第二缺氧段硝酸盐氮浓度作为 MUCT 工艺运行控制参数 王晓玲,尹军,高尚(175)

数学模拟好氧颗粒污泥的形成及水力剪切强度对颗粒粒径的影响 董峰,张捍民,杨凤林(181)

不同污泥停留时间对城市污泥生物沥浸推流式运行系统的影响 刘奋武,周立祥,周俊,姜峰,王电站(191)

间歇曝气生物滤池生物除磷性能研究 曾龙云,杨春平,郭俊元,罗胜联(197)

鸡粪与互花米草沼渣混合发酵产甲烷的研究 陈广银,常志州,叶小梅,杜静,徐跃定,张建英(203)

北京市生活垃圾填埋场产甲烷不确定性定量评估 陈操操,刘春兰,李铮,王海华,张妍,王璐(208)

外加酶强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性的研究 杨慧,刘志华,李小明,杨麒,方丽,黄华军,曾光明,李硕(216)

赤潮藻电致化学发光分子探针检测系统的构建 朱霞,甄毓,米铁柱,池振明,徐晓春(222)

邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻的抑制机制研究 别聪聪,李锋民,王一斐,王昊云,赵雅茜,赵薇,王震宇(228)

纳米 TiO₂ 对短裸甲藻的毒性效应 李锋民,赵薇,李媛媛,田志佳,王震宇(233)

苏州河底泥3种内分泌干扰物的空间分布及环境风险 李洋,胡雪峰,王效举,茂木守,大塚宜寿,细野繁雄,杜艳,姜琪,李珊,冯建伟(239)

电子废物拆解区农业土壤中 PCNs 的污染水平、分布特征与来源解析 王学彤,贾金盼,李元成,孙阳昭,吴明红,盛国英,傅家谟(247)

洛阳市不同功能区道路灰尘重金属污染及潜在生态风险 刘德鸿,王发园,周文利,杨玉建(253)

湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价 刘春早,黄益宗,雷鸣,郝晓伟,李希,铁柏清,谢建治(260)

广西铅锡矿冶炼区土壤剖面及孔隙水中重金属污染分布规律 项萌,张国平,李玲,魏晓飞,蔡永兵(266)

缺氧条件下土壤砷的形态转化与环境行为研究 吴锡,许丽英,张雪霞,宋雨,王新,贾永锋(273)

可渗透反应复合电极法对铬(VI)污染土壤的电动修复 付融冰,刘芳,马晋,张长波,何国富(280)

胡敏酸对汞还原能力的测定和表征 江韬,魏世强,李雪梅,卢松,李梦婕,罗畅(286)

Zn(II)对生物质碳源处理酸性矿山排水中厌氧微生物活性影响 黎少杰,陈天虎,周跃飞,岳正波,金杰,刘畅(293)

油气田土壤样品中可培养丁烷氧化菌多样性研究 张莹,李宝珍,杨金水,汪双清,袁红莉(299)

利用 PCR-DGGE 分析未开发油气田地表微生物群落结构 满鹏,齐鸿雁,呼庆,马安周,白志辉,庄国强(305)

黄土高原六道沟流域8种植物根际细菌与 AMF 群落多样性研究 封晔,唐明,陈辉,丛伟(314)

鸡粪与猪粪所含土霉素在土壤中降解的动态变化及原因分析 张健,关连珠,颜丽(323)

杂质对废塑料裂解产物及污染物排放的影响 赵磊,王中慧,陈德珍,马晓波,栾健(329)

《环境科学》征稿简则(7) 《环境科学》征订启事(19) 信息(47,70,202,304)

纳米 TiO₂ 对短裸甲藻的毒性效应

李锋民, 赵薇, 李媛媛, 田志佳, 王震宇

(中国海洋大学环境科学与工程学院, 海洋生态与环境教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要: 为了揭示纳米 TiO₂ 对藻类的毒性作用和机制, 研究了纳米 TiO₂ 对短裸甲藻的抑制特性及对酶活性、氧自由基等生理指标的影响. 结果表明, 纳米 TiO₂ 对短裸甲藻的生长有抑制作用, 72 h 半数致死浓度 (EC₅₀) 为 9.7 mg·L⁻¹. 在受试范围内随着纳米 TiO₂ 浓度的升高, 超氧化物歧化酶 (SOD) 的活性显著性下降 ($P < 0.05$), 随 TiO₂ 浓度增加, 羟自由基的含量和过氧化氢酶 (CAT) 的活性显著性增加 ($P < 0.05$), 超氧阴离子自由基含量也呈现升高的趋势. 对照组羟自由基的含量是 0.083 U·mL⁻¹, 而在 30 mg·L⁻¹ 的纳米 TiO₂ 作用下, 羟自由基的含量上升到 1.1 U·mL⁻¹. 在 20 mg·L⁻¹ 纳米 TiO₂ 作用下, 随着时间的延长, SOD 活性、CAT 活性和 MDA (丙二醛) 在暴露时间为 12 h 时达到最大, 而 48 h 时降低到最小. 12 h SOD 的活性是 0.14 U·(10⁷ cell·min)⁻¹, 而 48 h SOD 的活性为 0.01 U·(10⁷ cell·min)⁻¹, 而羟自由基只在 48 h 处呈显著性上升 ($P < 0.05$). 纳米 TiO₂ 对抗氧化体系和自由基的影响可能与其抑藻机制有关. 本研究为揭示纳米材料的环境生态效应提供了基础.

关键词: 纳米 TiO₂; 短裸甲藻; 自由基; 抗氧化酶; 过氧化反应

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)01-0233-06

Toxic Effects of Nano-TiO₂ on *Gymnodinium breve*

LI Feng-min, ZHAO Wei, LI Yuan-yuan, TIAN Zhi-jia, WANG Zhen-yu

(Key Laboratory of Ocean Ecology & Environment, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: In order to reveal the toxicity and mechanism of nano-TiO₂ on algae, the inhibition effect, enzyme activity, oxygen free radicals of nano-TiO₂ on the growth of *G. breve* were investigated. The results showed that *G. breve* was inhibited by nano-TiO₂, and the 72 h-EC₅₀ was 9.7 mg·L⁻¹. With the increasing concentration of nano-titanium dioxide, the activities of SOD decrease significantly ($P < 0.05$). The content of hydrogen peroxide radicals and the activities of CAT increase significantly ($P < 0.05$), and the content of superoxide anion shows the increasing trend. The content of hydrogen peroxide radicals was 0.083 U·mL⁻¹ in 0 mg·L⁻¹ nano-TiO₂ suspension while that was 1.1 U·mL⁻¹ in control after 48 h. Through the study of 20 mg·L⁻¹ nano-titanium dioxide on *G. breve* at different times, the activities of SOD and CAT, the content of MDA are consistent, which the highest values is achieved at the exposure time of 12 hours and the lowest value is found at the exposure time of 48 hours. The content of hydroxyl radical increased significantly at the exposure time of 48 hours. The activity of SOD was 0.14 U·(10⁷ cell·min)⁻¹ in *G. breve* at 12 h which was ten times higher than that at 48 h.

Key words: nano-TiO₂; *Gymnodinium breve*; reactive oxygen species (ROS); antioxidant enzyme; peroxidation

纳米材料是纳米级结构材料的简称. 狭义是指纳米颗粒构成的固体材料, 其中纳米颗粒的尺寸最多不超过 100 nm. 广义是指微观结构至少在一维方向上受纳米尺度 (1~100 nm) 限制的各种固体超细材料^[1,2]. 纳米材料在物理化学性质方面有其独特性, 具有表面效应、量子尺寸效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应. 因其不同于原材料的特征, 纳米材料的研究已成为材料领域研究的热点^[3,4]. 而纳米 TiO₂ 作为重要的纳米材料, 其本身又有较独特的性质, 它能透过可见光, 反射和散射紫外光, 具有光催化性, 且化学性质稳定, 已被广泛应用于陶瓷、油漆、电焊、化妆品以及杀菌剂等. 在加工和使用的过程中, 纳米 TiO₂ 对人类及其他生物的潜在毒性已引起人们的广泛关注.

目前, 已有大量研究证实纳米 TiO₂ 对生物有毒性效应. 哺乳动物细胞在不同浓度的 TiO₂ 纳米颗粒的作用下会发生次黄嘌呤磷酸核糖激酶的基因发生突变, 形成双核细胞, 姐妹染色单体发生交换等异常现象, 表明纳米 TiO₂ 会对哺乳动物细胞产生基因毒性^[5-9]. 其他的一些研究表明纳米 TiO₂ 可以引发不同哺乳动物细胞凋亡, 产生细胞毒性^[6,8,10]. 越来越多的研究证实了纳米 TiO₂ 能在不同类型的细胞中能够产生超氧阴离子自由基、羟自由基和过氧化氢自由基, 这些 ROS 通过影响细胞内的生理活动, 而

收稿日期: 2011-04-08; 修订日期: 2011-05-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40906053); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2009ZX07010-008, 2009ZX07010-009)

作者简介: 李锋民 (1975~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境生物学, E-mail: lfm01@ouc.edu.cn

产生细胞毒性和基因毒性^[7,9,11]. 关于纳米 TiO₂ 对植物的影响,王震宇等^[12]的研究表明纳米金红石相 TiO₂ 能影响玉米的生长且使 SOD、CAT 和 POD(过氧化物酶)的活性提高. 然而,有研究证明,在吞噬细胞(RAW 264.7)中并没有引发 ROS 的产生^[13]. 所以,纳米 TiO₂ 对细胞是否产生 ROS 很有可能跟细胞的类型相关^[14].

海洋容易直接或间接地受到各种物质的污染,纳米颗粒很可能随着河流等途径进入海洋. 在海洋生态系统中,浮游植物属于生产者,是最基本的营养级,浮游植物能够为其他营养级的生物提供能量和氧气,对整个海洋生态系统的维系起关键作用. 而一旦包括海藻的浮游植物受到影响,其后果是难以估算的. 本研究选择的海藻是短裸甲藻(*Gymnodinium breve*),藻体通常为单细胞或成链状,螺旋状游动,可产生神经性贝毒(neurotoxic shellfish poisoning, NSP). 形成赤潮的生物种类很多,至今世界报道的赤潮藻类有 184 ~ 267 种,约占浮游植物总量的 1.8% ~ 1.9%. 而短裸甲藻就是其中典型的一种,1971 年在美国佛罗里达中部沿岸水域就曾经发生短裸甲藻赤潮,导致萨拉索塔塔沿岸大约 155 km² 暗礁区的生物几乎全部灭绝^[15]. 而在我国主要分布在华南沿海一带,在福建省就曾经发生由裸甲藻引起的赤潮,并且导致 1 人死亡^[16]. 目前关于纳米颗粒对赤潮藻影响的相关研究还少见报道. 本研究通过对氧自由基、MDA 和抗氧化酶系统的测定研究 TiO₂ 纳米颗粒对短裸甲藻的毒性效应,旨在揭示其毒性机制,以及为纳米 TiO₂ 的海洋环境影响评价提供理论依据.

1 材料与方 法

1.1 实验材料

短裸甲藻(*Gymnodinium breve*)源自中国科学院海洋所. 实验前预培养 5 d. 使之处于对数生长期.

纳米材料:纳米级 TiO₂(锐钛矿)由杭州万景新材料有限公司提供. 它的产品性状如表 1 所示.

表 1 纳米 TiO₂ 的产品性状

Table 1 Properties of nano-TiO ₂ used in this study			
纳米颗粒	平均粒径/nm	含量/%	比表面积/m ² ·g ⁻¹
纳米 TiO ₂ (锐钛矿)	5 ~ 10	> 99	100 ± 10

1.2 实验方法

1.2.1 纳米 TiO₂ 悬浮液的制备

将已经配好的海水培养基(f/2 培养基)灭菌

(121℃, 20 min),称量一定质量的纳米材料加入 100 mL 灭菌的培养液中,配成 1 000 mg·L⁻¹ 纳米 TiO₂ 的母液,超声 0.5 h,超声后用手振荡 2 min,再稀释成 750、500、250、125 mg·L⁻¹ 纳米 TiO₂ 悬浮液备用. 在加入到藻液前经紫外灯照射 10 min.

1.2.2 纳米 TiO₂ 对短裸甲藻生理特性的影响

为使实验初始时间藻密度保持一致,取生长状况良好、处于指数增长期的短裸甲藻种液与 f/2 培养基以 1:3(体积比)混合后,充分摇匀. 把混合好的藻液分装到 15 个 500 mL 的三角瓶中,每瓶藻液 240 mL,分别加入 10 mL 的海水培养基或 10 mL 纳米 TiO₂ 悬浮液加入到藻液中,摇匀,使纳米 TiO₂ 的浓度为 0、5、10、20 和 30 mg·L⁻¹,每种浓度 3 个重复,然后放入光照培养箱中培养. 培养条件:光照强度为 12 000 lx,白天夜晚温度分别为 25℃ 和 20℃,时间为 14 h:10 h. 每隔 24 h 用显微镜观察藻细胞数目的变化以表征纳米 TiO₂ 对短裸甲藻生长的影响. 将藻液-纳米悬浮液混合培养 48 h 后,将藻液离心,进行细胞破碎,收集提取液,分别测定 MDA、SOD、CAT 和自由基的浓度.

1.3 分析测试方法与数据处理

SOD 活性的测定参照 NBT 光还原法^[17],CAT 活性的测定参照文献^[18]的方法. 羟自由基采用试剂盒(由南京建成科技有限公司提供)来测定. 用扫描电镜(KYKY-2800B SEM,北京中科科仪技术发展有限公司,中国)观察纳米 TiO₂ 处理过的藻.

藻类生长的抑制率公式为:

$$IR(\%) = (1 - N/N_0) \times 100\%$$

式中,IR 为抑制率,单位是%,N 为处理组藻密度,N₀ 为对照组藻密度.

二氧化钛纳米颗粒对短裸甲藻的半效应浓度(EC₅₀)(72 h)由加权机率单位法^[19]确定.

短裸甲藻细胞密度的变化以藻密度平均值 ± 标准偏差表示. 单因素方差分析(one-way ANOVA)检验实验组和对照组之间的差异显著性,P < 0.05 被认为是在 α = 0.05 水平上差异显著.

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO₂ 对短裸甲藻生长的影响

纳米 TiO₂ 对短裸甲藻生长的影响如图 1 所示,纳米 TiO₂ 对短裸甲藻的抑制作用极其显著(P < 0.01). 第 1 d 的抑制作用就已显现,短裸甲藻在浓度为 5、10、20 和 30 mg·L⁻¹ 的 TiO₂ 纳米颗粒的作用下,24 h 的抑制率分别为 32%、63%、74% 和

84%,随着培养时间的延长,其抑制率的变化不大. 纳米 TiO₂ 对短裸甲藻在 72 h 的 EC₅₀ 是 9.7 mg·L⁻¹,这与其他人的研究结果基本一致. 例如, Huang 等^[10] 在研究纳米 TiO₂ 对莱茵衣藻的抑制作用时,测定的 72 h 的 EC₅₀ 是 10 mg·L⁻¹.

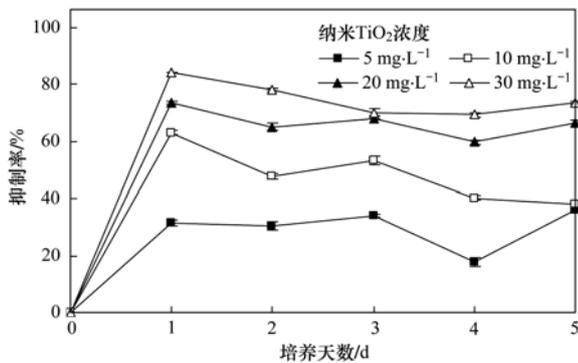
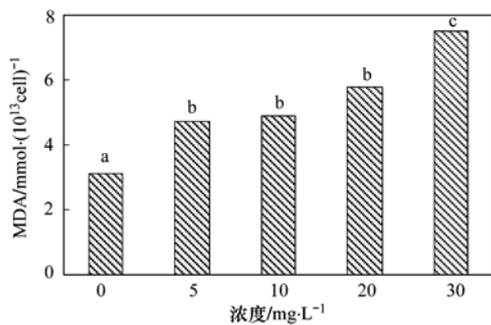


图1 不同浓度纳米 TiO₂ 对短裸甲藻的抑制率

Fig. 1 Inhibition rate of different concentrations of nano-TiO₂ suspension on the growth of algae



2.2 纳米 TiO₂ 对短裸甲藻丙二醛(MDA)的影响

TiO₂ 纳米颗粒对短裸甲藻 MDA 的影响如图 2 所示,随着 TiO₂ 纳米颗粒的浓度升高,每个细胞所产生的丙二醛的含量也呈现升高的趋势,且浓度 30 mg·L⁻¹ 产生丙二醛的量与对照和 5、10、20 mg·L⁻¹ 产生的丙二醛的量有显著性差异. 对照 MDA 产生的量是 3.09 mmol·(10¹³ cell)⁻¹, 而经 30 mg·L⁻¹ TiO₂ 纳米颗粒处理过的藻产生的 MDA 的量是 7.49 mmol·(10¹³ cell)⁻¹, 比对照的高 2.4 倍. 所以,随着 TiO₂ 纳米颗粒浓度的增加,MDA 的含量是升高的.

在 20 mg·L⁻¹ 的纳米 TiO₂ 的作用下短裸甲藻 MDA 的变化如下,随着时间的延长,在暴露时间为 12 h 时,MDA 的含量是最大的. 而在 48 h 时,MDA 的含量最小.

丙二醛是脂质发生氧化的主要中间产物,其水平的高低反映了机体受自由基攻击的程度. 短裸甲藻因纳米 TiO₂ 的作用,MDA 的含量发生了显著性的变化,说明藻细胞发生了脂质过氧化,细胞受到了自由基的攻击.

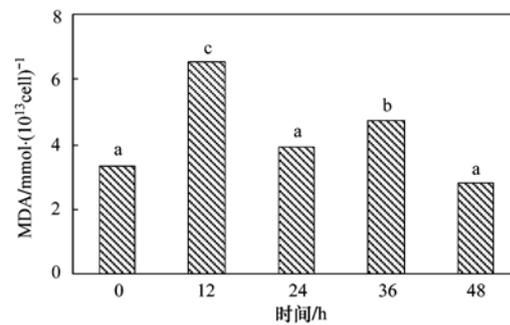


图2 TiO₂ 对短裸甲藻 MDA 含量的影响

Fig. 2 Content of MDA in algae in nano-TiO₂ suspension

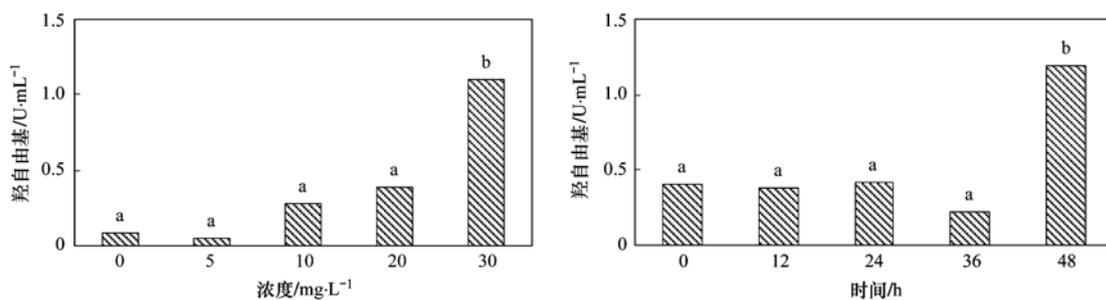
2.3 TiO₂ 纳米颗粒对短裸甲藻自由基的影响

当细胞处于氧化胁迫的状态下时,细胞内的 ROS 会升高. 而如果细胞内产生的 ROS 没有被及时清除,那么就会引发氧化反应,例如脂质过氧化,细胞膜发生破坏,进而引起细胞死亡. ROS 主要包括超氧阴离子自由基、羟自由基、过氧化氢自由基和单线态氧等. 本研究主要测定的包括超氧阴离子自由基、羟自由基和超氧阴离子自由基.

TiO₂ 纳米颗粒对短裸甲藻自由基的影响如图 3 所示,短裸甲藻在 30 mg·L⁻¹ 的 TiO₂ 纳米颗粒的作用下产生的羟自由基的量与其他浓度的有显著性差异($P < 0.05$),在 30 mg·L⁻¹ 的纳米颗粒的作用下,

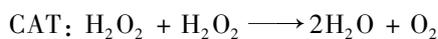
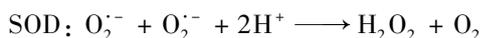
藻细胞产生的羟自由基的量是 1 U·mL⁻¹,在其他浓度时,藻细胞产生的羟自由基的量是在 0.04 ~ 0.4 U·mL⁻¹ 之间,这与 MDA 的数据结果是相符的. 说明因为纳米 TiO₂ 的毒性作用,藻细胞内的 ROS 的水平升高,从而引起脂质过氧化,从而抑制了藻细胞的生长. 同时,在纳米 TiO₂ 的悬浮液中并未检测到 ROS,说明是因为纳米 TiO₂ 的作用,而在藻细胞的内部产生了 ROS.

羟自由基随时间的延长在 36 h 以内变化不大,而 48 h 处羟自由基的量显著性上升($P < 0.05$). 在 0 ~ 36 h 时,羟自由基的量在 2 ~ 5 U·mL⁻¹ 之间,而在 48 h 时,羟自由基的量达到 12 U·mL⁻¹,比之前大 2 倍以上.

图3 TiO₂对短裸甲藻自由基的影响Fig. 3 ROS level in algae in nano-TiO₂ suspension

2.4 纳米 TiO₂ 对短裸甲藻超氧化物歧化酶(SOD)和过氧化氢酶(CAT)的影响

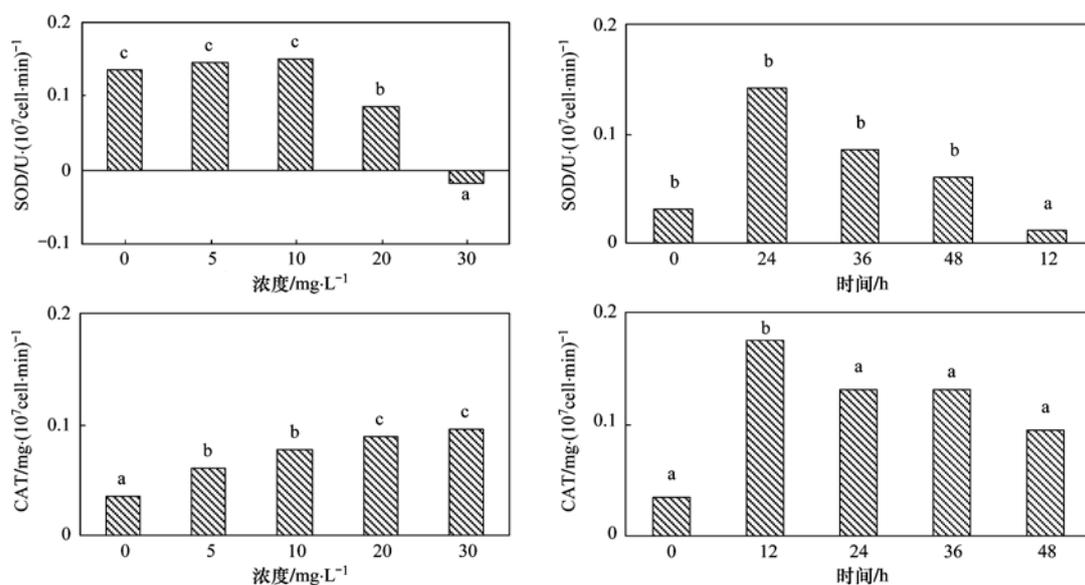
SOD 是重要的活性氧防护酶,它与植物体内过氧化物酶、过氧化氢酶、谷胱甘肽酶等组成了防御过氧化系统,催化对毒害生物细胞的氧自由基的歧化反应,生成过氧化氢,再由过氧化氢酶转化为无害的分子氧和水,从而有效地清除活性氧,防止细胞膜系统过氧化作用的发生.主要的发生过程如下.



不同浓度的 TiO₂ 纳米颗粒对短裸甲藻 SOD 和 CAT 的影响如图 4 所示,当纳米 TiO₂ 的浓度超过 10 mg·L⁻¹ 之后, SOD 的活性显著性下降 ($P < 0.05$),在浓度为 30 mg·L⁻¹ 时, SOD 的活性甚至是负值. CAT 的数据结果显示,随着 TiO₂ 纳米颗粒的浓度增加,

CAT 的活性也随之增加,在 0、5 和 10 mg·L⁻¹, 20 和 30 mg·L⁻¹ 呈现显著性增加 ($P < 0.05$). 这可能说明 2 个问题,随着纳米颗粒浓度的增加, CAT 本身不会受到 TiO₂ 纳米颗粒的影响,且由于过氧化氢自由基的升高,其活性也随之增加. 而 SOD 本身可能会受到 TiO₂ 纳米颗粒的影响,随着 TiO₂ 纳米颗粒浓度的升高其活性呈下降趋势.

SOD、CAT 活性随时间的延长其变化规律为,在暴露时间为 12 h 时,其活性是最大的. 而在 48 h 时,其活性为其他浓度的纳米 TiO₂ 处理组中最小的. 这与 MDA 随时间变化的规律一致,说明暴露时间不同,纳米 TiO₂ 对短裸甲藻的作用程度是发生变化的. 当暴露在 12 h 内,藻细胞受到纳米 TiO₂ 的胁迫,抗氧化酶的活性达到最高. 当 48 h 时,由于抗氧化酶的活性持续降低,导致 48 h 处的羟自由基含

图4 TiO₂对短裸甲藻 SOD 和 CAT 活性的影响Fig. 4 Enzyme activity in algae in nano-TiO₂ suspension

量明显高于其他浓度,且发生脂质过氧化,进而引起藻细胞数目减少。

2.5 不同浓度的纳米 TiO₂ 对短裸甲藻形态特征的影响

纳米颗粒在海水中会发生聚合,纳米颗粒的聚合会降低原有的比表面积和活性表面位点,降低其对藻细胞的毒性^[20]。TiO₂ 纳米颗粒处理后的

短裸甲藻的扫描电镜照片如图 5 所示,TiO₂ 纳米颗粒可以吸附到藻细胞上,而且浓度越大,藻细胞吸附的纳米颗粒越多。而纳米颗粒可以吸附到藻细胞上的原因可能是因为纳米颗粒的比表面积大,而且有较强的吸附能力。藻细胞外吸附着纳米颗粒,这可能会阻碍叶绿素对光的吸收,可能阻碍藻细胞的生长发育。

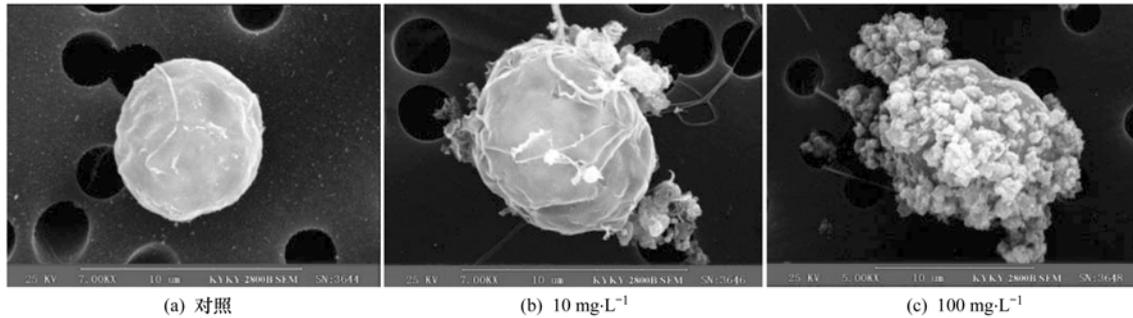


图 5 不同浓度 TiO₂ 纳米颗粒处理后短裸甲藻的扫描电镜照片

Fig. 5 Morphology of *G. breve* in nano-TiO₂ suspension

3 结论

(1) 纳米 TiO₂ 对短裸甲藻的生长有抑制作用,72 h 的半数致死浓度(EC₅₀)为 9.7 mg·L⁻¹。本研究分别分析了不同浓度的纳米 TiO₂ 对短裸甲藻的影响和 20 mg·L⁻¹ 纳米 TiO₂ 在不同时间对短裸甲藻的影响。

(2) 随着纳米 TiO₂ 浓度的升高,自由基的含量上升,MDA 的含量下降,SOD 的活性下降,而 CAT 的活性升高。

(3) 纳米 TiO₂ 浓度为 20 mg·L⁻¹,在 0 ~ 12 h SOD 活性、CAT 活性、MDA 含量达最大,随时间延长逐渐下降。

(4) 纳米 TiO₂ 抑制短裸甲藻的可能机制是由于纳米 TiO₂ 的作用,藻细胞产生自由基,自由基的产生致使细胞膜发生过氧化反应,产生了 MDA,抗氧化酶也随之发生改变,最后致使藻细胞减少。本研究为揭示纳米 TiO₂ 对短裸甲藻的抑制机理提供依据,同时为 TiO₂ 纳米颗粒的海洋环境影响评价提供理论依据。

参考文献:

[1] Lin D H, Xing B S. Phytotoxicity of nanoparticles: Inhibition of seed germination and root growth [J]. Environmental Pollution, 2007, **150**(2): 243-250.

[2] Biswas P, Wu C Y. Critical review: nanoparticles and the

environment [J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 2005, **55**(6): 708-746.

- [3] Nel A, Xia T, Mädler L, *et al.* Toxic potential of materials at the nanolevel [J]. Science, 2006, **311**(5761): 622-627.
- [4] Zhang W X, Karn B. Nanoscale environmental science and technology: challenges and opportunities [J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(5): 94A-95A.
- [5] Lu P J, Ho I C, Lee T C. Induction of sister chromatid exchanges and micronuclei by titanium dioxide in Chinese hamster ovary-K1 cells [J]. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 1998, **414**(1-3): 15-20.
- [6] Rahman Q, Lohani M, Dopp E, *et al.* Evidence that ultrafine titanium dioxide induces micronuclei and apoptosis in Syrian hamster embryo fibroblasts [J]. Environmental Health Perspect, 2002, **110**(8): 797-800.
- [7] Gurr J R, Wang A S S, Chen C H, *et al.* Ultrafine titanium dioxide particles in the absence of photoactivation can induce oxidative damage to human bronchial epithelial cells [J]. Toxicology, 2005, **213**(1-2): 66-73.
- [8] Wang J J, Sanderson B J, Wang H. Cyto- and genotoxicity of ultrafine TiO₂ particles in cultured human lymphoblastoid cells [J]. Mutation Research, 2007, **628**(2): 99-106.
- [9] Kang S J, Kim B M, Lee Y J, *et al.* Titanium dioxide nanoparticles trigger p53-mediated damage response in peripheral blood lymphocytes [J]. Environmental and Molecular Mutagenesis, 2008, **49**(5): 399-405.
- [10] Huang S, Chueh P J, Lin Y W, *et al.* Disturbed mitotic progression and genome segregation are involved in cell transformation mediated by nano-TiO₂ long-term exposure [J].

- Toxicology and Applied Pharmacology, 2009, **241**(2): 182-194.
- [11] Singh S, Shi T, Duffin R, *et al.* Endocytosis, oxidative stress and IL-8 expression in human lung epithelial cells upon treatment with fine and ultrafine TiO₂; role of the specific surface area and of surface methylation of the particles [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2007, **222**(2): 141-151.
- [12] 王震宇, 于晓丽, 高冬梅, 等. 人工合成纳米 TiO₂ 和 MWCNTs 对玉米生长及其抗氧化系统的影响 [J]. 环境科学, 2010, **31**(2): 480-488.
- [13] Xia T, Kovochich M, Brant J, *et al.* Comparison of the abilities of ambient and manufactured nanoparticles to induce cellular toxicity according to an oxidative stress paradigm [J]. Nano Letters, 2006, **6**(8): 1794-1807.
- [14] Becker S, Soukup J M, Gallagher J E. Differential particulate air pollution induced oxidant stress in human granulocytes, monocytes and alveolar macrophages [J]. Toxicology in Vitro, 2002, **16**(3): 209-218.
- [15] 曹际娟, 赵昕, 郭皓. 神经性贝类毒素 [J]. 检验检疫科学, 1999, **9**(6): 56-58.
- [16] 齐雨藻. 中国沿海赤潮 [M]. 北京: 科学出版社, 2003. 6.
- [17] Giannopolitis C N, Ries S K. Superoxide dismutases I. occurrence in higher plants [J]. Plant Physiology, 1977, **59**(2): 309-314.
- [18] 高俊凤. 植物生理实验指导 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [19] 黎七雄, 汪晖, 肖清秋, 等. 半数致死量(LD₅₀) Bliss 法的评价及计算 [J]. 数理医药学杂志, 1995, **8**(4): 318-320.
- [20] Wang J X, Zhang X Z, Chen Y S, *et al.* Toxicity assessment of manufactured nanomaterials using the unicellular green alga *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. Chemosphere, 2008, **73**(7): 1121-1128.

CONTENTS

Air Pollutant Emissions of Aircraft in China in Recent 30 Years	HE Ji-cheng (1)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Atmospheric CH ₄ and CO by GC-FID Method at the Shangdianzi GAW Regional Station	WANG Wei, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (8)
Reconstructed Ambient Light Extinction Coefficient and Its Contribution Factors in Beijing in January, 2010	ZHU Li-hua, TAO Jun, CHEN Zhong-ming, <i>et al.</i> (13)
Atmospheric Deposition of Polychlorinated Naphthalenes in Dongjiang River Basin of Guangdong Province	WANG Yan, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (20)
Metabolic Characteristics of Air Microbial Communities from Sandstorm Source Areas of the Taklamakan Desert	DUAN Wei-wei, LOU Kai, ZENG Jun, <i>et al.</i> (26)
Mechanisms of UV Photodegradation on Performance of a Subsequent Biofilter Treating Gaseous Chlorobenzene	WANG Can, XI Jin-ying, HU Hong-ying, <i>et al.</i> (32)
Distribution of Dissolved Organic Carbon in the Bohai Sea and Yellow Sea in Spring	DING Yan-yan, ZHANG Chuan-song, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (37)
Research on the Mercury Species in Jiaozhou Bay in Spring	XU Liao-qi, LIU Ru-hai, WANG Jin-yu, <i>et al.</i> (42)
Geochemistry of Surface and Ground Water in the Lijiang Basin, Northwest Yunnan	PU Tao, HE Yuan-qing, ZHU Guo-feng, <i>et al.</i> (48)
Variations in Depth and Chemistry of Groundwater in Interval of Water Delivery at the Lower Tarim River	CHEN Yong-jin, LI Wei-hong, DONG Jie, <i>et al.</i> (55)
Simulation on Contamination Forecast and Control of Groundwater in a Certain Hazardous Waste Landfill	MA Zhi-fei, AN Da, JIANG Yong-hai, <i>et al.</i> (64)
Research on Evaluation of Water Quality of Beijing Urban Stormwater Runoff	HOU Pei-qiang, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (71)
Characterization and Source Apportionment of Pollutants in Urban Roadway Runoff in Chongqing	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (76)
Applied Study of the Submerged Macrophytes Bed-Immobilized Bacteria in Drinking Water Restoration	CHEN Qi-chun, LI Zheng-kui, WANG Yi-chao, <i>et al.</i> (83)
Catalytic Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/TiO ₂	ZHANG Yin, SHAO Yun, CHEN Huan, <i>et al.</i> (88)
Effects of pH Value on the Adsorption and Degradation of 2,4-DCP by Nanoscale Zero-Valent Iron	FENG Li, GE Xiao-peng, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (94)
Inactivation of the Chlorine-resistant Bacteria Isolated from the Drinking Water Distribution System	CHEN Yu-qiao, DUAN Xiao-di, LU Pin-pin, <i>et al.</i> (104)
Risk Assessment of the Farmland and Water Contamination with the Livestock Manure in Anhui Province	SONG Da-ping, ZHUANG Da-fang, CHEN Wei (110)
Analysis of Membrane Fouling Genesis in Nanofiltration Process for Advanced Treatment of Dyeing and Finishing Wastewater	CAO Xiao-bing, LI Tao, ZHOU Lü, <i>et al.</i> (117)
Experimental Research on Combined Water and Air Backwashing Reactor Technology for Biological Activated Carbon	XIE Zhi-gang, QIU Xue-min, ZHAO Yan-ling (124)
Impacts of pH and Surfactants on Adsorption Behaviors of Norfloxacin on Marine Sediments	PANG Hui-ling, YANG Gui-peng, GAO Xian-chi, <i>et al.</i> (129)
Adsorption Characteristic and Form Distribution of Silicate in Lakes Sediments	LÜ Chang-wei, CUI Meng, GAO Ji-mei, <i>et al.</i> (135)
Adsorption of Methylene Blue from Water by the Biochars Generated from Crop Residues	XU Ren-kou, ZHAO An-zhen, XIAO Shuang-cheng, <i>et al.</i> (142)
Adsorption and Desorption of Dyes by Waste-Polymer-Derived Activated Carbons	LIAN Fei, LIU Chang, LI Guo-guang, <i>et al.</i> (147)
Study on the Sorption Behavior of Tetracycline onto Activated Sludge	CHEN Rui-ping, ZHANG Li, YU Jie, <i>et al.</i> (156)
<i>In situ</i> Experimental Research on Natural Attenuation of Oil Pollutants in a Gas Station	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (163)
Influence and Assessment of Biochar on the Bioavailability of Chlorobenzenes in Soil	SONG Yang, WANG Fang, YANG Xing-lun, <i>et al.</i> (169)
Control for MUCT Process Operation Using Nitrate Concentration in the Secondary Anoxic Zone	WANG Xiao-ling, YIN Jun, GAO Shang (175)
Modeling Formation of Aerobic Granule and Influence of Hydrodynamic Shear Forces on Granule Diameter	DONG Feng, ZHANG Han-min, YANG Feng-lin (181)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) on Municipal Sewage Sludge Bioleaching Continuous Plug Flow Reaction System	LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (191)
Biological Phosphorus Removal in Intermittent Aerated Biological Filter	ZENG Long-yun, YANG Chun-ping, GUO Jun-yuan, <i>et al.</i> (197)
Methane Production by Anaerobic Co-digestion of Chicken Manure and <i>Spartina alterniflora</i> Residue After Producing Methane	CHEN Guang-yin, CHANG Zhi-zhou, YE Xiao-mei, <i>et al.</i> (203)
Uncertainty Analysis for Evaluating Methane Emissions from Municipal Solid Waste Landfill in Beijing	CHEN Cao-cao, LIU Chun-lan, LI Zheng, <i>et al.</i> (208)
Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cells Enhanced by Additional Enzyme	YANG Hui, LIU Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (216)
Construction of Electrochemiluminescence System for Harmful Algae Detection	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (222)
Mechanism of the Inhibitory Action of Allelochemical Dibutyl Phthalate on Algae <i>Gymnodinium breve</i>	BIE Cong-cong, LI Feng-min, WANG Yi-fei, <i>et al.</i> (228)
Toxic Effects of Nano-TiO ₂ on <i>Gymnodinium breve</i>	LI Feng-min, ZHAO Wei, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (233)
Spatial Distribution of Three Endocrine Disrupting Chemicals in Sediments of the Suzhou Creek and Their Environmental Risks	LI Yang, HU Xue-feng, OH Kokyo, <i>et al.</i> (239)
Level, Distribution, and Source Identification of Polychlorinated Naphthalenes in Surface Agricultural Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, JIA Jin-pan, LI Yuan-cheng, <i>et al.</i> (247)
Heavy Metal Pollution in Street Dusts from Different Functional Zones of Luoyang City and Its Potential Ecological Risk	LIU De-hong, WANG Fa-yuan, ZHOU Wen-li, <i>et al.</i> (253)
Soil Contamination and Assessment of Heavy Metals of Xiangjiang River Basin	LIU Chun-zao, HUANG Yi-zong, LEI Ming, <i>et al.</i> (260)
Characteristics of Heavy Metals in Soil Profile and Pore Water Around Hechi Antimony-Lead Smelter, Guangxi, China	XIANG Meng, ZHANG Guo-ping, LI Ling, <i>et al.</i> (266)
Speciation Transformation and Behavior of Arsenic in Soils Under Anoxic Conditions	WU Xi, XU Li-ying, ZHANG Xue-xia, <i>et al.</i> (273)
Remediation of Chromium(VI) Contaminated Soils Using Permeable Reactive Composite Electrodes Technology	FU Rong-bing, LIU Fang, MA Jin, <i>et al.</i> (280)
Determination and Characterization on the Capacity of Humic Acid for the Reduction of Divalent Mercury	JIANG Tao, WEI Shi-qiang, LI Xue-mei, <i>et al.</i> (286)
Effect of Zn (II) on Microbial Activity in Anaerobic Acid Mine Drainage Treatment System with Biomass as Carbon Source	LI Shao-jie, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (293)
Diversity of Culturable Butane-oxidizing Bacteria in Oil and Gas Field Soil	ZHANG Ying, LI Bao-zhen, YANG Jin-shui, <i>et al.</i> (299)
Microbial Community Structure Analysis of Unexploited Oil and Gas Fields by PCR-DGGE	MAN Peng, QI Hong-yan, HU Qing, <i>et al.</i> (305)
Community Diversity of Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungi in the Rhizosphere of Eight Plants in Liudaogou Watershed on the Loess Plateau China	FENG Ye, TANG Ming, CHEN Hui, <i>et al.</i> (314)
Dynamics of Degradation of Oxytetracycline of Pig and Chicken Manures in Soil and Mechanism Investigation	ZHANG Jian, GUAN Lian-zhu, YAN Li (323)
Influence of Impurities on Waste Plastics Pyrolysis: Products and Emissions	ZHAO Lei, WANG Zhong-hui, CHEN De-zhen, <i>et al.</i> (329)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年1月15日 33卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 1 Jan. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发刊